

## סקירת ספרות

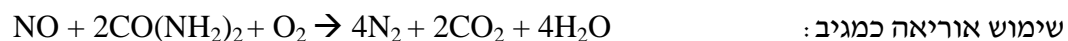
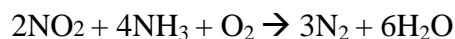
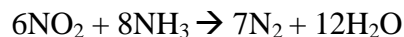
### ריכוזי אמוניה בשלבים השונים בטכנולוגיית SCR, מהזרקת החומר

#### לדוד ועד פליטת הגז לאוויר מבטון

דן שריקי

#### תיאור הטכנולוגיה

הורדת  $\text{NO}_x$  בגזי הפליטה נעשית ע"י שימוש בטכנולוגיית SCR (Selective Catalytic Reduction) ו-SNCR (Selective Non Catalytic Reduction). התהליך כולל חיזור תחמוצות החנקן ע"י הוספת אמוניה ( $\text{NH}_3$ ) לגזי השריפה. חיזור ה- $\text{NO}_x$  קשור ישירות לכמות האמוניה המוזרקת לגזי הפליטה, תהליך המבוסס כיחס מולרי של  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$ . כאשר יחס זה מעל 0.9 תוספת קטנה יותר של  $\text{NO}_x$  עוברת חיזור, בעוד כמות ה-ammonia slip בגזי הפליטה (הסבר בהמשך) עולה באופן משמעותי (באופן כללי ככל שיחס  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  גבוה יותר יהיה חיזור רב יותר של החנקן ויווצר יותר עודף אמוניה). תהליך החיזור מתואר בריאקציות הכימיות הבאות (עבור טכנולוגיית SCR בה האמוניה מוזרקת לגזי השריפה, שעוברים לאחר מכן בתא SCR עם קטליזטורים הממוקם בדרך כלל בין ה-economizer ומחמם האוויר המוקדם (air preheater), לפני שלב הסילוק במשקעים האלקטרוסטטיים):



ריאקציות אלה תלויות בטמפ'. מרבית מערכות SCR פועלות בטווח טמפ' של  $290^\circ\text{C} - 440^\circ\text{C}$  (ובין  $850^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$  בטכנולוגיית SNCR). בטמפ' מעל  $350^\circ\text{C}$  חימצון האמוניה מתחיל להיות משמעותי. בטמפ' גזי פליטה של  $\sim 370^\circ\text{C}$  האמוניה במצב גזי. בירידה לטמפ' של  $\sim 140^\circ\text{C}$  ובנוכחות  $\text{SO}_3$  מתרחשת התעבות של האמוניה הגזית ליצירת מלחי אמוניום סולפט השוקעים על גבי האפר (כפי שמתואר בהמשך) ובמקביל חלה ירידה בריכוז האמוניה.

חלק מן האמוניה המוזרקת אינה מגיבה עם תחמוצות החנקן, כך שנוצר עודף אמוניה (הקרוי ammonia slip). עודף זה מגיב עם הסולפט שבגזי השריפה ונוצר מלח אמוניום לפי הריאקציות הכימיות הבאות:



יצירת אמוניום ביסולפט



יצירת אמוניום סולפט

מלחי האמוניום נוצרים בטמפי שבין 145 – 220°C, כאשר המרכיב הדומיננטי הוא האמוניום ביסולפט. אמוניום סולפט הוא חומר אבקתי יבש, ואמוניום ביסולפט הוא חומר דביק, בחלקו נוזל שיכול להיספח לשטח הפנים של האפר (טמפי' ההתכה של אמוניום ביסולפט היא 147°C). עודף האמוניה יכול להשתחרר לסביבה עם גזי הפליטה, אך רובו (80-70 אחוז), (Eklund, 1996) נספח על גבי האפר ומסולק מגזי הפליטה עם האפר במשקעים האלקטרוסטטיים.

### ריכוזי עודף אמוניה צפויים בגזי הפליטה, באפר ובאוויר בסביבת הבטון

מערכת (Selective Non-Catalytic Reductions) SNCR מתוכננת לקבל ריכוז ammonia slip טיפוסי בין 5-10 ppm בגזי הפליטה, המקביל ל-250-600 ppm אמוניה באפר. מערכת (Selective Catalytic Reductions) SCR, הטכנולוגיה המקובלת באירופה: 92% מתוך 140 מתקנים ב-1990) בדרך כלל מתוכננת לקבל ריכוז ammonia slip טיפוסי בין 2-5 ppm בגזי הפליטה, המקביל ל-50-120 ppm אמוניה באפר (לפי פרסום של EPRI ריכוז 2-4 ppm בגזי השריפה מקביל לריכוז של 20-50 ppm באפר המרחף). בריכוז ammonia slip של 2 ppm בגזי הפליטה ריכוז האמוניה באפר יכול להגיע ל-100 ppm. עם זאת, בתחנות כח רבות ביפן וגרמניה ריכוז ה-ammonia slip הוא לא יותר מ-2 ppm.

### גורמים המשפיעים על ריכוז אמוניה בגזי הפליטה ובאפר

- ריכוז אמוניה באפר תלוי בתכולת SO<sub>3</sub> בגזי הפליטה ובאפר, באלקליניות של האפר, בריכוז האמוניה ובכמות האפר שבמגע עם גזי הפליטה.

- ריכוז ammonia slip אינו קבוע במשך חיי הקטליזטור (עבור SCR) - עם הזמן אקטיביות הקטליזטור נחלשת, וכתוצאה מכך ריכוז ה-ammonia slip עולה. בתחנות כוח באירופה משך חיי הקטליזטור עומד על 12-16 אלף שעות עבודה (מכסימום 3-4 שנים) בדרך כלל. קשה לחזות את משך חיי הקטליזטור בטכנולוגיית SCR החדשה יחסית. עם זאת, קיימות אינדיקציות לכך שמשך חיי הקטליזטור בפועל עלה על המוערך (2 ו-5 שנים, בהתאמה).

בתחנת כוח בגרמניה (Heilbronn7-Energieversorgung Schwaben AG) נמצא שלאחר 12 אלף שעות עבודה של הקטליזטור ריכוז האמוניה באפר עלה ל-30 ppm בהשוואה ל-10 ppm בתחילת העבודה. לפיכך, מומלץ לשמור על יציבות באיבוד האמוניה בתהליך החיזור, בהתחשב בעובדה שיעילות הקטליזטור משתנה ונחלשת עם הזמן.

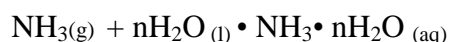
- מאחר ולכל אפר יש ספיחה שונה לאמוניה, ריכוזי ה-ammonia slip לא תמיד מעידים בהכרח על ריכוז האמוניה באפר. כך אפר חומצי עם תכולה גבוהה של גפרית, בעל יכולת לקלוט יותר אמוניה מאשר אפר בסיסי. כלומר בהינתן כמות מסוימת של ammonia slip

תתקבל כמות גדולה יותר באפר החומצי מאשר הבסיסי. כלומר, ריכוז האמוניה באפר לא תלויים רק בכמות ה-ammonia slip. ניתן לקבל ריכוז נמוך של אמוניה באפר בתכולה גבוהה של ammonia slip, וריכוז גבוה של אמוניה באפר גם בתכולה נמוכה של ammonia slip, מכיוון שיחס ה-ammonia slip לכמות האפר יכול לשמש אפקט המגביר את ריכוז האמוניה באפר. למשל, ריכוז ammonia slip של 2 ppm יכול לגרום לריכוז של מעל 100 ppm באפר, כלומר לפסול אותו לשימוש. בהקשר זה בריכוזי אמוניה של עד 100 ppm אין אפקט לריח ובהיבט הזה לפחות הוא ניתן לשימוש בבטון. אפר מרחף שהכיל אמוניה בתחנות כוח באמריקה, נמצא כפסול לשימוש בתעשיית הבטון. אפקט הריח מאמוניה באפר בא לידי ביטוי גם בריכוזים נמוכים מ-20 ppm באפר. בהקשר זה הסף המותר באפר הוא 1-5 ppm, והתקן התעסוקתי המומלץ כיום בארה"ב ב-8 שעות עבודה, הוא ריכוז של 25 ppm. בעבודות שבדקו את השפעת החשיפה לאמוניה על הבריאות, לא נמצאה השפעה בריאותית בריכוז אמוניה מתחת ל-30 ppm.

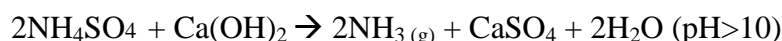
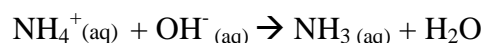
- תכולת אמוניה באפר נשלטת גם ע"י גודל חלקיקי האפר, כאשר הפרקציה הגסה השוקעת ב-inlet hoppers של ה-ESP מכילה פחות אמוניה מאשר הפרקציה הדקה השוקעת ב-outlet hoppers של ה-ESP (A study of the ammonia injection on marketable fly ash ) (including quality control procedures. Majors et al,

#### שחרור אמוניה מבטון עם אפר :

אמוניה הוא גז רעיל חסר צבע וריח המסיס מאוד במים :



שחרור אמוניה כגז מן האפר בבטון היא כתוצאה מהאלקליניות של התמיסה בבטון הממיסה את האמוניה ומשחררת אותה כגז, לפי התגובות :



עם זאת, מאחר והריאקציה הפוצולנית ההידרטית בבטון (  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{pozzolan} + \text{H}_2\text{O} =$  Calcium Silicate Hydrate) מקטינה את הפורוזיות שבו, שחרור אמוניה מן הבטון קטן עם הזמן בשל כך.

#### סקירת ספרות

- בדיקות שנעשו בתחנת כוח Stanton באורלנדו שבארה"ב, העלו את המסקנה שעבור פחם עם 7% אפר, ריכוז ammonia slip צריך להיות מתחת ל-2 ppm על מנת למנוע את אפקט הריח מהאפר.

- בניסויים שנעשו בגרמניה- המדינה בעלת המספר הרב ביותר של מערכות SCR (מעל 120) נפסל אפר לשימוש לצמנט, כשריכוז ammonia slip היה גבוה מ- 2 ppm, כאשר נתון זה רלבנטי במיוחד לגבי פחם עם אחוז נמוך של אפר (5-8 אחוז). בנוסף, הוחלט על ריכוז סף של 3.8 ppm-100 אמוניה באפר המיועד לתעשיית הבטון והצמנט (הסף המותר הגרמני לריח- 31 מ"ג/מ"ק אוויר (5 ppm), לצריבה בעיניים- 15 מ"ג/מ"ק אוויר (20 ppm) והמכסימלי- 31 מ"ג/מ"ק אוויר (41 ppm)). לפי אגודת מפעילי תחנות הכוח בגרמניה (VGB) ניתן להשתמש באפר מרחף בריכוז אמוניה של 150 ppm בתעשיית הבטון. דווח גם שגם בריכוז מעל 150 ppm לא נצפו השפעות בריאותיות או השפעות שליליות על הבטון. לפי מחקרים אחרים שנעשו בגרמניה אין סיכון בריאותי בריכוזי אמוניה מתחת ל- 30 ppm, אך עם זאת אין להניח שחשיפה לריכוזים אלו בסביבת העבודה תהיה נסבלת.

- במחקרים שנעשו ב- KEMA, הולנד, נבדקה השפעת אמוניה באפר המרחף על בטון, ונמצא שאפקט הריח כמעט לא בא לידי ביטוי בריכוזי אמוניה באפר של עד 100 ppm, וייתכן ויבוא לידי ביטוי בריכוזים של עד 200 ppm, אך זניח בתנאים של איוורור. בנוסף, נמצא שאין השפעה על איכות המוצר המכיל את האפר, בריכוזי אמוניה באפר של עד 300 ppm. הסף בהולנד לאמוניה באפר מרחף הוא 50 ppm.

בהתבסס על המחקרים הנ"ל (2 גרמנים ואחד הולנדי), הוסקו המסקנות הבאות :

- אין השפעה שלילית משמעותית על תכונות הבטון המכיל אפר מרחף בריכוזי אמוניה של עד 300 מ"ג לק"ג. עם זאת, בריכוזים אלו ניתן לקבל ריכוזי אמוניה באוויר של 15-18 מ"ג למ"ק, ריכוזים העלולים לגרום לצריבה בעיניים ובדרכי הנשימה.
- שימוש באפר מרחף עם אמוניה בריכוזים של עד 200 מ"ג לק"ג ברצפת בטון, גורם לאפקט ריח מינורי (האמוניה מתפזרת בחצי שעה עד שעה מיציקת הבטון).
- אין כמעט אפקט ריח מאפר המכיל אמוניה בריכוזים של עד 100 מ"ג לק"ג. ייתכן אפקט ריח בריכוזים של עד 200 מ"ג לק"ג, מהם ניתן לקבל ריכוזי אמוניה באוויר של 2-5 מ"ג למ"ק, במיוחד באזור מתוחם.

### מקורות:

Backes, H- P., AND Jurgen, K., 1988. The properties of concrete made with NH<sub>3</sub>-bearing coal fly ash. Concrete Precasting Plant.

Bittner, J., Gasiowski, S., and Hrach, F., 2001. Removing Ammonia from fly ash. In: <http://www.flyash.info/2001/ammonia/15gasiow.pdf>

Eklund, A. G., 1996. Assessment of impacts of NO<sub>x</sub> reduction technologies on coal ash use. Vol. 1: North America perspective. TR-106747-V1 3176-17. In:

Kim, J. K., Cho, S. D., Lee, H. D., and Kim, S. C., 2007. Effect of Ammonia Concentration on the Utilization of ACFA (ammonia contaminated fly ash) as an additive in mortar and concrete mixture. Journal of Industrial Engineering and

Chemistry, vol. 13, no. 6, p. 932-938. In:  
<http://www.cheric.org/PDF/JIEC/IE13/IE13-6-0932.pdf>

Koch, H-J., and Prenzel, H., 1989. Tests on odour developments in the casting of a concrete screed – using a NH<sub>3</sub>-contaminated fly ash. Concrete Precast Plant and Technology, Vol. 11, pp. 72-75.

Rathbone, R., Tyra, M. A., and Harper, L., 2001. Rates of ammonia loss from mortar. In: <http://www.flyash.info/2001/ammonia/72rathb.pdf>

Rathbone, R., Tyra, M. A., and Harper, L., 2001. Rates of ammonia loss from mortar and concrete. In: <http://www.caer.uky.edu/coalash/posters/iaus2001.pdf>

Rathbone, R., and Tyra, M. A., 2003. Ammonia release from concrete containing ammoniated fly ash. In: <http://www.caer.uky.edu/coalash/posters/pcc2002.pdf>

Richards, J. R., 2000. Control of gaseous emissions, student Manual APTI Course 415, third edition. In: <http://www.4cleanair.org/APTI/415combined.pdf>